



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANI MGR INŻ. ANNY DYMERSEKIEJ
pt. „MATERIAŁY OPARTE NA SIECIACH METALICZNO-ORGANICZNYCH DO
ELEKTROCHEMICZNEGO ROZSZCZEPIANIA WODY”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Pani Promotor, Prof. dr. hab. Ewy Mijowskiej

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Anny Dymerskiej jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Pani Prof. dr. hab. Mirosławy El Fray z dnia 5 czerwca 2024 roku (ZUT/RDIMa/13/2024)

Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Dymerskiej stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa doskonale wpisuje się w trendy najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki jaką jest wspomniana powyżej dyscyplina. Poszerzenie biblioteki nowych hybryd sieci metaliczno-organicznych oraz zbadanie ich właściwości i możliwości zastosowań do elektrochemicznego rozszczepiania wody to niebagatelne wyzwanie, którego to właśnie podjęła się Doktorantka. Dysertacja ta wydłuża listę znamienitych osiągnięć naukowych Mentorki Doktorantki.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Rozpoczynają ją nieco nietypowe Podziękowania potwierdzające, że naukowcy nie grzeszą skromnością oraz zdanie Henry'ego Kissingera „żeby być absolutnie pewnym czegoś, trzeba o tym wiedzieć wszystko albo nic”. Jeśli takie motto przyświeca Autorce, to myślę, że wie wszystko na temat swojej pracy doktorskiej. Następnie Spis treści, Wykaz skrótów, Streszczenie i słowa kluczowe, Przegląd literaturowy, Część eksperymentalna, Wyniki i dyskusja, Podsumowanie, Suplement, Lista publikacji, a kończy ją Bibliografia z 291 pozycjami literaturowymi (*sic!*).

W Streszczeniu zauważyłam, że Autorka na stronie 17 napisała, że „Materiały zostały poddane szczegółowej charakteryzacji w tym mikroskopii transmisyjnej...”, jest to dosłowne tłumaczenie z języka angielskiego, po polsku powinno być: „Materiały scharakteryzowano



szczegółowo za pomocą analizy obrazów/zdjęć uzyskanych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej ...”. Poza tym dodam, że według Słownika Języka Polskiego: charakteryzacja to nadawanie czyjejs twarzy i sylwetce zewnętrznych cech innej osoby lub rezultat takich zabiegów bądź akcesoria służące do zmiany czyjegoś wyglądu zewnętrznego. Natomiast charakterystyka to opis cech charakteryzujących kogoś lub coś bądź zależność między pewnymi wielkościami rozważanymi przy badaniu maszyn, urządzeń, elementów.

Część literaturowa pracy składająca się z czterech podrozdziałów (50 stron) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (136 pozycji). Na początku tej części pracy Doktorantka opisała uzasadnienie poszukiwania nowych efektywnych materiałów do elektrochemicznego rozszczepiania wody bazujących na MOFach, następnie zamieściła podrozdziały dotyczące wodoru, elektrochemicznego rozszczepiania wody, sieci metaliczno-organicznych, metod charakterystyki otrzymanych materiałów i badań ich elektrochemicznych właściwości. Ten literaturowy esej doskonale wprowadza czytelnika w tematykę dysertacji.

Kandydatka do stopnia naukowego doktora jasno przedstawiła cel swojej dysertacji, którym było otrzymanie efektywnych elektrokatalizatorów w procesie rozszczepiania wody zmodyfikowanych MOFów z metalicznymi centrami kobaltu i niklu. Realizacja wyszczególnionych przez Autorkę etapów pozwoliła na jego osiągnięcie.

W rozdziale 6 pracy Doktorantka opisała warunki otrzymywania ZIF-67 i jego zmodyfikowanych sieci metaliczno-organicznych.

Wyniki opisane w pracy doktorskiej opublikowano w bardzo prestiżowych czasopismach, takich jak *Materials & Design*, *Electrochimica Acta* oraz *Journal of Energy Chemistry*, w których ich jakość i oryginalność była skrupulatnie oceniana przez zewnętrznych recenzentów i edytora. Z tego powodu uważam, że ponowne opisywanie i ponowna ocena jakości tych danych oraz ich ponowne podsumowanie jest zbędne. Zgodnie z wymienionym gronem uważam, że jakość przedstawionych wyników jest bardzo wysoka, ponieważ obejmują one bardzo obszerne badania nowych związków/hybrid efektywnych jako katalizatory w elektrochemicznym procesie rozszczepiania wody. Zaprezentowany cykl



publikacji to piękne zilustrowanie połączenia wizjonerskiej idei Promotorki z praktyczną realizacją przez Kandydatkę do stopnia naukowego doktora wskazujące na owocną współpracę naukową.

Wyniki eksperymentów zamieszczone w podrozdziale 7.1.1 dotyczące kalcynacji w niskich temperaturach: 150, 200, 250 i 300°C MOFów ZIF-67 z metalicznymi centrami kobaltu, a następnie wybranie najefektywniejszego i zbadanie jego efektywności elektrokatalitycznej w reakcji uwalniania tlenu opublikowano w specjalistycznym czasopiśmie *Materials & Design*. Przedstawiono również mechanizm tej reakcji i wykazano, że uzyskane wysokie parametry są efektem udoskonalonego rozkładu porów i jak największej ilości odsłoniętych centrów kobaltu.

Doktorantka w publikacji ogłoszonej w prestiżowym *Journal of Energy Chemistry* opisała wyniki swoich badań zamieszczone w doktoracie w podrozdziale 7.1.2, w którym opisała dekorowanie sieci metaliczno-organicznej ZIF-67 heksahydratem azotanu(V) nikiel(II). Najbardziej efektywna okazała się hybryda o zwiększonej powierzchni właściwej i zawartości 0,001M soli nikielowej, osiągnęła ona nadpotencjał 299mV i nachylenie linii Tafela 94mA/dec, co było wynikiem tworzenia się aktywnych form dimerów nikielowych o superparamagnetycznych właściwościach. Przeprowadzono ponadto pomiary *ex-situ* morfologii elektrokatalizatora, co pozwoliło na opracowanie mechanizmu procesu elektrochemicznego rozkładu wody i reakcji uwalniania tlenu.

Moim zdaniem spory potencjał publikacyjny mają wyniki badań zawarte w podrozdziale 7.1.3 opisujące karbonizację w temperaturach: 650, 750 i 850°C. Ustalono, że najlepszym katalizatorem jest ten otrzymany w temperaturze 750°C, którego wysmienite właściwości biorą się z najwyższej elektrochemicznie aktywnej powierzchni właściwej bogatej w wysepki Co_3O_4 . I podobnie jak w poprzednich podrozdziałach zaproponowano mechanizm reakcji elektrochemicznego uwalniania tlenu. Jestem przekonana, że te dotychczas niepublikowane wyniki zamieszczone w pracy będą artykułem naukowym w renomowanym czasopiśmie naukowym. Moje przeświadczenie bierze się z obserwacji i ogromnego uznania wybitnych osiągnięć naukowych Pani Profesor Ewy Mijowskiej.



Z prawdziwą radością stwierdzam, iż opisane w punkcie 7.2. wyniki badań opublikowane w *Electrochimica Acta* pokazały istotne znaczenie wprowadzenia innych niż centra kobaltowe jonów metalicznych. Zastosowano jony niklu i otrzymano bifunkcyjny NiMOF wykazujący jeszcze wyższą efektywność w reakcji uwalniania tlenu, jak i efektywność w reakcji uwalniania wodoru. Dla reakcji elektrochemicznego uwalniania tlenu najoptymalniejszą była hybryda (NiF/MOF + NiMOF) ze względu na jej unikalną architekturę w kształcie kwiatków i trójwymiarowość dającą nowe możliwości uwalniania tlenu oraz efekt synergii między centrami Ni-Ni. Z kolei efektywność NiF/MOF w reakcji uwalniania wodoru jest możliwa dzięki synergistycznemu oddziaływaniu między jonem niklu(II) a centrum metalicznym pochodzącym z sieci metaliczno-organicznej i dzięki wysokiej elektrochemicznie aktywnej powierzchni właściwej oraz licznym miejscom aktywnym występującym na powierzchni płaskich, prostokątnych kwiatków. Podrozdział kończy przedstawienie mechanizmów zachodzących reakcji rozszczepiania wody w reakcjach OER i HER.

Rozdział ósmy stanowi Podsumowanie i konkluzje. Pani mgr inż. Anna Dymerska przedstawiła najważniejsze osiągnięcia badanych sieci metaliczno-organicznych wskazując najistotniejsze osiągnięcia dysertacji i porównała wyniki swoich badań wskazując na najlepsze z uzyskanych elektrokatalizatorów.

Rozdział dziewiąty to Perspektywy, w których Autorka wskazuje możliwości aplikacyjne uzyskanych elektrokatalizatorów.

Podsumowując, chciałabym zwrócić uwagę, że Pani mgr inż. Anna Dymerska jest współautorką trzech publikacji, wyniki których zawiera dysertacja (IF~28) oraz trzynastu innych publikacji z listy filadelfijskiej (IF~79). Biorąc pod uwagę te bardzo dobre dane bibliometryczne (138 cytowań, indeks Hirscha – 7, dane Scopus, 2024.08.03) Doktorantki należy tym bardziej docenić Jej trud włożony w opisanie wyników badań w formie tradycyjnej, a nie przedstawienie rozprawy, jako cyklu publikacji. Jest też w dysertacji zamieszczona lista aktywnego udziału Pani mgr inż. Anny Dymerskiej w konferencjach, wykaz patentów i nasuwa mi się uwaga po przeczytaniu tej niezwykle wartościowej pracy. Wierzyć mi się nie chce, że nie znalazłam w pracy jakiegokolwiek informacji o udziale Doktorantki w jakimkolwiek projekcie badawczym.



Uważam, że nawet najlepiej i najdokładniej opisane czynności nie zobrazują godzin spędzonych w laboratorium i mozolnej pracy Doktorantki. Pozostaje mi zatem tylko uznać Panią mgr inż. Annę Dymerską za niezwykle doświadczoną eksperymentatorkę. Krótko mówiąc, serdecznie gratuluję Pani mgr inż. Annie Dymerskiej ponadprzeciętnej dysertacji i życzę powodzenia w dalszej karierze naukowej.

Dziękuję Wysokiej Radzie Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego za zaszczyt bycia recenzentem omawianej pracy.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo pozytywną ocenę zamieszczoną powyżej, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie, gdyż praca doktorska Pani mgr inż. Anny Dymerskiej wzbogaca w sposób dostrzegalny chemię materiałową, a jej zakres, poziom i znaczenie wykonanych badań dla nowoczesnej inżynierii materiałowej znacznie przekraczają zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim.